

PCT/JP03/15250

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

05.01.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月29日

出願番号
Application Number: 特願2002-348255

[ST. 10/C]: [JP2002-348255]

出願人
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

REC'D 19 FEB 2004

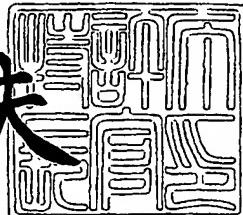
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-231

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 1/06

C08G 65/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式
会社内

【氏名】 西尾 英之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式
会社内

【氏名】 大西 秀典

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033684

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエーテル重合体組成物の製造方法、ポリエーテル重合体組成物及び固体電解質フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に可溶の安定剤を溶解し、次いで前記有機溶媒を除去することを特徴とするポリエーテル重合体組成物の製造方法。

【請求項 2】 安定剤が、環状アミジンの塩、ヒンダードフェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物及び炭素数 5 以上の脂肪酸から成る群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 記載のポリエーテル重合体組成物の製造方法。

【請求項 3】 ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に可溶の安定剤を溶解し、次いで前記有機溶媒を除去して得られるポリエーテル重合体組成物。

【請求項 4】 ポリエーテル重合体及び、該重合体が不溶な有機溶媒に可溶の安定剤を含有して成り、ポリエーテル重合体のゲル分率が 5 重量% 以下であるポリエーテル重合体組成物。

【請求項 5】 ポリエーテル重合体粒子及び、該重合体粒子が不溶な有機溶媒に可溶の安定剤を含有して成り、安定剤の全量の 50 重量% 以上が、前記ポリエーテル重合体粒子中に存在しているポリエーテル重合体組成物。

【請求項 6】 安定剤が、環状アミジンの塩、ヒンダードフェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物及び炭素数 5 以上の脂肪酸から成る群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載のポリエーテル重合体組成物。

【請求項 7】 請求項 3 ~ 6 のいずれかに記載のポリエーテル重合体組成物及びポリエーテル重合体に可溶の電解質塩化合物から成る固体電解質フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエーテル重合体組成物及びその製造方法、該組成物を成形して成る固体電解質用フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドなどのポリエーテル重合体は、電解質塩化合物を配合すると高度なイオン伝導性を示すため、高分子固体電解質として好適であることが知られている。特にリチウムイオン電池などには高分子固体電解質フィルムが用いられており、ポリエーテル重合体を材料とするフィルムが提案されている。

例えば特許文献1には、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体にアルカリ金属塩を配合してイオン伝導性固体電解質に応用する試みが既に提案されている。そして実際に、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体と、LiCF₃SO₃とをアセトニトリルに溶解し、不活性ガス気流中及び減圧下でアセトニトリルを除去して得られたフィルムが、高いイオン伝導度を示すことが報告されている。

しかし、該フィルムは、機械強度が十分ではなかったため、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドに、アリルグリシジルエーテルを共重合させて、パーオキサイドで架橋させることにより、イオン伝導性に加えて柔軟性などの機械的強度も改良されたフィルムが得られることが、例えば特許文献2に報告されている。

【0003】

しかし、本発明者らの検討によると、上記ポリエーテル重合体は、押出成形法等によりフィルムに成形しようとした場合、成形前の保存段階などで既に一部架橋してゲル化を起こして成形困難になったり、仮に成形できても機械的特性が低下したりするなどの問題があった。

【0004】

【特許文献1】

特開昭63-136407号公報

【特許文献2】

特開2000-123632号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、保存及び成形の際にゲル化が起きないポリエーテル重合体組成物を得るために好適な製造方法、ゲル分の少ないポリエーテル重合体組成物及び該組成物を成形して得られる、機械的特性及びイオン伝導性に優れた固体電解質フィルムを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成すべく、ポリエーテル重合体への安定剤の配合方法について鋭意検討を重ねてきた。その結果、エチレンオキシドなどのオキシラン単量体を有機溶媒中でスラリー重合して得られた重合体のスラリーに、前記有機溶媒に可溶の安定剤を溶解し、次いで前記有機溶媒を除去することにより得られるポリエーテル重合体組成物が、長期間保存しても、さらには押出成形法等でフィルムに成形しても、ゲル化が起きないことを見出した。また、その重合体組成物を用いて製造した固体電解質フィルムは、優れた機械的特性及びイオン伝導性を示すことを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】

かくして本発明によれば、下記1～7の発明が提供される。

1. ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に可溶の安定剤を溶解し、次いで前記有機溶媒を除去することを特徴とするポリエーテル重合体組成物の製造方法。
2. 安定剤が、環状アミジンの塩、ヒンダードフェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物及び炭素数5以上の脂肪酸から成る群から選ばれる少なくとも1種の化合物である上記1記載のポリエーテル重合体組成物の製造方法。
3. ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に可溶の安定剤を溶解し、次いで前記有機溶媒を除去して得られるポリエーテル重合体組成物。
4. ポリエーテル重合体及び、該重合体が不溶な有機溶媒に可溶の安定剤を含

有して成り、ポリエーテル重合体のゲル分率が5重量%以下であるポリエーテル重合体組成物。

5. ポリエーテル重合体粒子及び、該重合体粒子が不溶な有機溶媒に可溶の安定剤を含有して成り、安定剤の全量の50重量%以上が、前記ポリエーテル重合体粒子中に存在しているポリエーテル重合体組成物。

6. 安定剤が、環状アミジンの塩、ヒンダードフェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物及び炭素数5以上の脂肪酸から成る群から選ばれる少なくとも1種の化合物である上記3～5のいずれかに記載のポリエーテル重合体組成物。

7. 上記3～6のいずれかに記載のポリエーテル重合体組成物及びポリエーテル重合体に可溶の電解質塩化合物から成る固体電解質フィルム。

【0008】

【発明の実施の形態】

(ポリエーテル重合体組成物の製造方法)

本発明のポリエーテル重合体組成物の製造方法は、ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に可溶の安定剤を溶解し、次いで前記有機溶媒を除去することを特徴とする。

上記ポリエーテル重合体は、オキシアルキレン繰り返し単位を主構造単位とする重合体であれば限定はない。本発明方法においては、オキシラン単量体を有機溶媒中でスラリー重合することにより、ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーを効率よく得ることができる。

【0009】

スラリー重合に用いるオキシラン単量体の種類は特に限定されないが、本発明方法においては、重合に用いるオキシラン単量体の少なくともその一成分として、エチレンオキシド単量体(a)を用いるのが好ましい。さらに、オキシラン単量体は、エチレンオキシド単量体(a)70～99モル%と、エチレンオキシドと共に重合可能なオキシラン単量体(b)30～1モル%とから成る単量体混合物であることが好ましい。

オキシラン単量体中のエチレンオキシド単量体(a)の量が少なすぎると、該オキシラン単量体を重合して得られるポリエーテル重合体を用いて製造した固体

電解質フィルムの機械的強度が不足し、逆に多すぎると該固体電解質フィルムのイオン伝導度が低下して電池特性が低下する恐れがある。

【0010】

エチレンオキシドと共に重合可能なオキシラン単量体（b）としては、炭素数3～20のアルキレンオキシド、炭素数4～10のグリシジルエーテル、芳香族ビニル化合物のオキシド、これらのオキシラン単量体に架橋性基を導入した架橋性オキシラン単量体などが挙げられる。

【0011】

これらの、エチレンオキシドと共に重合可能なオキシラン単量体（b）は、1種のみを用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよいが、本発明においては、上記の炭素数3～20のアルキレンオキシド又は／及び炭素数4～10のグリシジルエーテルなどのオキシラン単量体を、少なくともその一成分に用いるのが好ましく、炭素数3～20のアルキレンオキシドを用いるのが最も好ましい。炭素数3～20のアルキレンオキシドとしては、プロピレンオキシド、1,2-エポキシブタンなどが挙げられる。

【0012】

また、本発明方法においては、上記のオキシラン単量体（b）の少なくとも一成分に、架橋性オキシラン単量体を用いるのが好ましい。架橋性オキシラン単量体は、上記の、炭素数3～20のアルキレンオキシド、炭素数4～10のグリシジルエーテルなどのオキシラン単量体に架橋性基を導入した単量体であるが、本発明において架橋性オキシラン単量体を用いる場合には、ビニル基、水酸基及び酸無水物基などの、光又はパーオキサイドで架橋し得る架橋性基を有する架橋性オキシラン単量体を用いるのが好ましく、その中でも、ビニル基を有するオキシラン単量体を用いるのが最も好ましい。

【0013】

ビニル基を有する架橋性のオキシラン単量体の具体例としては、例えば、エチレン性不飽和グリシジルエーテル、ジエンまたはポリエンのモノエポキシド、アルケニルエポキシド及びエチレン性不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類などが挙げられるが、中でも、エチレン性不飽和グリシジルエーテルが最も好まし

い。エチレン性不飽和グリシジルエーテルとしては、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0014】

さらに、本発明においては、上記の光又はパーオキサイドで架橋し得る架橋性オキシラン単量体以外に、エピクロルヒドリン、エピプロモヒドリンなどのハロゲン原子を有するオキシラン単量体（エピハロヒドリン）を併用してもよい。

【0015】

本発明に用いるオキシラン単量体（b）が、架橋性オキシラン単量体、特に上記の光又はパーオキサイドで架橋し得る架橋性オキシラン単量体を含有すると、得られるポリエーテル重合体の、紫外線や熱による架橋が容易になる。オキシラン単量体（b）が架橋性オキシラン単量位を含有する場合には、その量は、通常9モル%以下、好ましくは7モル%以下、より好ましくは5モル%以下とする。

【0016】

スラリー重合に用いる重合触媒としては、公知の開環重合触媒を用いることができる。そのような開環重合触媒の具体例としては、有機アルミニウムに水とアセチルアセトンとを反応させた触媒（特公昭35-15797号公報）、トリイソブチルアルミニウムにリン酸とトリエチルアミンとを反応させた触媒（特公昭46-27534号公報）、トリイソブチルアルミニウムにジアザビアシクロウンデセンの有機酸塩とリン酸とを反応させた触媒（特公昭56-51171号公報）などが挙げられるが、中でも、トリイソブチルアルミニウムにジアザビアシクロウンデセンの有機酸塩とリン酸とを反応させて得られる触媒を用いると、ゲル分の生成が少くなり好ましい。

【0017】

ポリエーテル重合体を分散させる有機溶媒は、該ポリエーテル重合体が不溶な有機溶媒であれば限定はないが、スラリー重合によりポリエーテル重合体を得る場合には、さらに、前述のオキシラン単量体が溶解し、且つ、重合触媒を失活させず、生成するポリエーテル重合体が析出する有機溶媒が好ましい。このような有機溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサンなどの鎖状飽和炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；などが挙げられ、

これらの中でも、鎖状飽和炭化水素が好ましい。

本発明方法においては、これらの有機溶媒中で、前述のオキシラン単量体を公知の方法でスラリー重合すると、ポリエーテル重合体が上記有機溶媒に分散して成る、ポリエーテル重合体のスラリー（重合体スラリー）が得られる。

【0018】

上記方法で得られるポリエーテル重合体は、ゲル分率が5重量%以下、好ましくは3%以下、より好ましくは1%以下である。ポリエーテル重合体中のゲル分が多くすると、該重合体を用いて固体電解質フィルムを成形するのが困難になり、得られる固体電解質フィルムの機械的特性が低下したりする。尚、ポリエーテル重合体中のゲル分とは、ポリエーテル重合体中に生成する架橋物であり、トルエン不溶分としてその含有量を測定することができる。

【0019】

また、上記方法で得られるポリエーテル重合体は、その重量平均分子量(M_w)が好ましくは10万～150万、より好ましくは15万～100万、特に好ましくは20万～60万である。ポリエーテル重合体の重量平均分子量が小さすぎると、これを用いた固体電解質フィルムの柔軟性および機械的強度が低下し、逆に重量平均分子量が大きすぎると、該固体電解質フィルムのイオン伝導性が低下するおそれがある。

さらに、ポリエーテル重合体の分子量分布(M_w/M_n 、ここで M_n は数平均分子量)は、好ましくは1.5～1.3、より好ましくは1.6～1.2、特に好ましくは1.7～1.1である。

【0020】

本発明方法においては、ポリエーテル重合体が上記有機溶媒に分散して成るスラリーに安定剤を溶解させる。

本発明方法に用いる安定剤は、ゴムの安定剤として一般的に用いられているものであり、上記ポリエーテル重合体の、製造、保存及び加工それぞれの段階におけるゲル化を抑制し得るものであれば特に限定されない。また、本発明に用いる安定剤はスラリーの有機溶媒に可溶のものである。

【0021】

上記要件を満たす安定剤の中でも、本発明においては、環状アミジンの塩、ヒンダードフェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物及び炭素数5以上の脂肪酸から成る群から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いるのが好ましい。

環状アミジンとしては、1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタン、1, 6-ジアザビシクロ(3, 4, 0)ノネン-5、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7などが挙げられる。本発明においては、これらの環状アミジンの、オレイン酸、オクチル酸及び2-エチルヘキサン酸などの有機酸塩を用いる。中でも、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7のオレイン酸塩を用いるのが好ましい。

ヒンダードフェノール系化合物としては、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、2, 6-ジ-t-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)等が挙げられ、中でもオクタデシル-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール等が好ましい。

亜リン酸エステル系化合物としては、トリデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト等が挙げられ、中でもトリデシルホスファイトが好ましい。

炭素数5以上の脂肪酸としては、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、リノール酸、オレイン酸等が挙げられ、中でもミリスチン酸が好ましい。

【0022】

これらの安定剤は、1種のみを単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。スラリーに溶解させる安定剤の量は、スラリー中のポリエーテル重合体全量に対して、好ましくは0.05~2重量%、より好ましくは0.07~1.5重量%、最も好ましくは0.1~1.2重量%である。スラリーに溶解させる安定剤の量が少なすぎると、得られるポリエーテル重合体組成物の安定剤含有

量が不十分となり、ポリエーテル重合体が、保存段階及び成形段階でゲル化を生じ易くなるおそれがあり、逆に多すぎると、該組成物を成形して得られる固体電解質フィルムを用いた電池の性能に悪影響を及ぼすおそれがある。

【0023】

ポリエーテル重合体のスラリーに前記安定剤を溶解させる方法としては、該スラリーに安定剤の粉末をそのまま添加して溶解させてもよいし、予め安定剤を有機溶媒に溶解させた溶液と、前記スラリーとを混合させてもよい。

安定剤を溶解させた後、該スラリーを好ましくは攪拌する。攪拌は、0～80°C、好ましくは10～50°Cにて、1～120分、好ましくは5～60分行う。

【0024】

このようにして安定剤を溶解させた重合体スラリーから、有機溶媒を除去することにより、安定剤含有ポリエーテル重合体組成物を得ることができる。有機溶媒の除去は、重合体スラリーを金網等で濾過して、該スラリー中に分散しているポリエーテル重合体粒子を回収し、加熱及び／又は減圧状態に保持して行うのが好ましい。重合体を粒子状のまま回収する場合には、30～45°Cで減圧乾燥するのが好ましい。温度が低すぎると溶媒が蒸発しにくく、温度が高すぎるとポリマー粒子同士が固着して塊になってしまふおそれがある。

【0025】

(ポリエーテル重合体組成物)

本発明の第1の観点に係るポリエーテル重合体組成物(1)は、ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に可溶の安定剤を分散させ、次いで前記有機溶媒を除去して得られる。該ポリエーテル重合体組成物(1)における、ポリエーテル重合体の種類、その製造方法、スラリーの有機溶媒、安定剤の種類、その分散方法及び有機溶媒の除去方法等は、前述の本発明のポリエーテル重合体組成物の製造方法におけるものと同一である。

【0026】

上記ポリエーテル重合体組成物(1)は、上記安定剤を含有して成り、ポリエーテル重合体のゲル分率が5重量%以下であるものが好ましい。

すなわち、本発明の第2の観点に係るポリエーテル重合体組成物(2)は、ポ

リエーテル重合体及び、該重合体が不溶な有機溶媒に可溶の安定剤を含有して成り、該ポリエーテル重合体のゲル分率が5重量%以下であることを特徴とするものである。

【0027】

上記本発明のポリエーテル重合体組成物（1）は、ポリエーテル重合体が重合体の粒子から成り、該組成物中の安定剤全量の50重量%以上が、前記ポリエーテル重合体粒子中に存在しているものが好ましい。

すなわち、本発明の第3の観点に係るポリエーテル重合体組成物（3）は、ポリエーテル重合体粒子及び、該重合体粒子が不溶な有機溶媒に可溶の安定剤を含有して成り、安定剤の全量の50重量%以上が、前記ポリエーテル重合体粒子中に存在していることを特徴とする。

上記ポリエーテル重合体組成物（3）におけるポリエーテル重合体粒子の粒子径は、通常、0.02～2mm、好ましくは0.05～1mm、より好ましくは0.1～0.5mmである。

また、ポリエーテル重合体粒子中に存在する安定剤の量は、組成物中の安定剤全量の、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。

上記ポリエーテル重合体組成物中の安定剤全量のより多くがポリエーテル重合体粒子中に存在すると、ポリエーテル重合体組成物が、保存段階及び成形段階においてゲル化をより起こしにくくなる。

【0028】

尚、ポリエーテル重合体粒子中に存在している安定剤の含有量は、ポリエーテル重合体組成物をn-ヘキサンで洗浄して、ポリエーテル重合体粒子表面に付着する安定剤や、該粒子の外部に独立して存在する安定剤を洗い流して該重合体粒子の重量を測定し、次いで、前記重合体粒子を水に溶解し、得られた溶液を濾過し、濾紙上に捕捉された安定剤の重量を測定して、これらの測定値から算出することができる。

【0029】

これら本発明のポリエーテル重合体組成物（1）、（2）及び（3）中の安定剤の含有量は、好ましくは0.05～2.0重量%、より好ましくは0.07～

1. 5重量%、最も好ましくは0.1～1.2重量%である。安定剤の含有量が少なすぎると、ポリエーテル重合体が、保存段階や成形段階でゲル化を起こし易くなるおそれがあり、逆に多すぎると該組成物を成形して得られる固体電解質フィルムを用いた電池の性能に悪影響を及ぼすおそれがある。

【0030】

これらの本発明のポリエーテル重合体組成物（1）、（2）及び（3）は、保存段階、成形加工段階等において、ポリエーテル重合体のゲル化が抑制されるため、特に、押出成形法などの加熱溶融成形法によりフィルム状に成形しても、機械的特性に優れるフィルムが得られる。よって、特に固体電解質フィルムの材料として好適である。

【0031】

(固体電解質フィルム)

本発明の固体電解質フィルムは、上記本発明の、ポリエーテル重合体組成物（1）、（2）又は（3）、及び、ポリエーテル重合体組成物に可溶の電解質塩化合物から成る。

【0032】

本発明で用いる電解質塩化合物は、陽イオンを移動させ得る化合物であって、本発明に用いるポリエーテル重合体組成物に可溶のものであれば特に限定されない。このような電解質塩化合物の具体例としては、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、チオシアノ酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン（ CF_3SO_3^- ）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン（ $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ）、ビス（ヘプタフルオロプロピルスルホニル）イミドイオン（ $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ ）、トリフルオロスルホンイミドイオン、テトラフルオロホウ素酸イオン（ BF_4^- ）、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオンなどの陰イオンと、Li、Na、K、Rb、Csなどの金属の陽イオンとから成る塩が挙げられる。中でも、特に、リチウムポリマー電池の固体電解質に用いる場合には、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ がより好ましい。

これら電解質塩化合物は2種以上併用してもよい。ポリエーテル重合体に対する電解質塩化合物の使用量は、（電解質塩化合物中のアルカリ金属のモル数）／（重合体中のエーテル酸素の総モル数）が通常0.001～5、好ましくは0.005～3、より好ましくは0.01～1となる量である。電解質塩化合物の使用量が多すぎると、固体電解質フィルムの機械的強度が低下したり、イオン伝導性が低下する場合がある。また、電解質塩化合物の量が少なすぎると、固体電解質フィルムのイオン伝導性が低くなり電池性能が低下する。

【0033】

上記ポリエーテル重合体組成物をフィルム状にする方法としては、（1）上記の、ポリエーテル重合体組成物及び電解質塩化合物を、予め、ロールやバンバリーミキサー等により公知の方法で混合してから成形する方法、（2）上記各成分の全部又は一部を、成形の際に、例えば押出機中で混合しながら成形する方法、のいずれでもよい。

成形法としては、押出成形法、プレス成形法、射出成形法及び溶液キャスト法などを用いることができるが、本発明においては、固体電解質フィルムの表面平滑性、生産性等の観点より、押出成形法を用いるのが好ましい。また、押出成形法によりフィルム成形を行う場合は、二軸押出機を用いたダイ押出法によるのが最も好ましい。

【0034】

上記方法で得られたフィルムは、必要に応じて架橋させることにより、柔軟性や機械的強度などの機械的特性をより向上させることができる。

架橋の方法は、ポリエーテル重合体組成物に架橋剤を配合し、加熱等の方法で架橋する方法、紫外線や電子線などの活性エネルギー線で架橋する方法など、いずれの方法によってもよい。本発明の固体電解質フィルムは、紫外線により架橋したものであるのが好ましい。

本発明の固体電解質フィルムは、その厚みが、通常1～200μm、好ましくは2～100μm、より好ましくは5～30μmである。厚さが過度に薄いと製造の安定性に欠けるおそれがあり、逆に過度に厚いとイオン伝導性が低下して、それを用いた電池の出力を上げられない可能性がある。

本発明の固体電解質フィルムは、電池の固体電解質として好適に用いることができる。より具体的には、電池用の、イオン伝導性電解質膜及びカソードフィルムなどに用いることができる。

【0035】

本発明の固体電解質フィルムを好適に適用できる電池の種類は特に限定されないが、例えば、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属系電池、亜鉛一塩化銀、マグネシウム一塩化銀、マグネシウム一塩化銅等のハロゲン塩電池、ニッケル一水素電池等のプロトン伝導型電池等が挙げられる。中でも、高電圧、高エネルギーのリチウム電池が好ましい。また、電池の形態としては、電解質が電解液を含まずに、高分子固体電解質のみから成る電池が最も好ましい。

【0036】

【実施例】

以下に実施例、比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、断りのない限り重量基準である。

【0037】

(1) 重合体組成

ポリエーテル重合体のポリマー組成は、 500MHz H-NMR、及び C^{13} -NMRを用いて測定した。

【0038】

(2) 重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n)

M_w および M_w/M_n は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて以下の条件により測定した。

装置：東ソー株式会社製 GPC システム

カラム：東ソー株式会社製 G7000HHR + GMHHR-H

溶媒：DMF (リチウムプロマイド 5 mmol/L)

流速：1 ml/min カラム温度：40°C

分子量標準物質：ポリマーラボラトリー社製標準ポリスチレン

【0039】

(3) ポリエーテル重合体粒子中の安定剤の含有量

ポリエーテル重合体組成物をn-ヘキサンで洗浄して、ポリエーテル重合体粒子表面に付着する安定剤や、該粒子の外部に独立して存在する安定剤を洗い流して該重合体粒子の重量を測定し、次いで、前記重合体粒子を水に溶解し、得られた溶液を濾過し、濾紙上に捕捉された安定剤の重量を測定して、これらの測定値から算出する。

【0040】

(4) ゲル分率

ポリエーテル重合体組成物0.2gと100mlのトルエンとを100ml三角フラスコに入れ、40℃で3時間振とうして溶解分を完全に溶解し、150メッシュの金網で濾過してトルエン可溶分を除去した後、金網上の残渣を乾燥して重量を算出した。この乾燥した残渣の元の重合体の重量に対する割合をゲル分率として算出した。

【0041】

(5) 固体電解質フィルムの機械的特性

ポリエーテル重合体組成物を用いて押出成形法にて固体電解質フィルムを成形する際に、フィルムにクラックが発生したり切断したりしないでロールに巻き取れる範囲の最大巻き取り速度を測定して評価した。

【0042】

(6) イオン伝導度

イオン伝導度の測定は30℃、1mmHg以下で72時間真空乾燥したフィルムを白金電極ではさみ、電圧0.5V、周波数範囲5Hz～13MHzの交流法を行い、複素インピーダンス法により算出した。

【0043】

実施例1

n-ヘキサン中で、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びアリルグリシジルエーテルを用いて公知の方法によりスラリー重合を行い、エチレンオキシド単位(EO)90モル%、プロピレンオキシド単位(PO)5モル%及びアリルギリシジルエーテル単位(AGE)5モル%であり、重量平均分子が350,0

0.0、分子量分布が1.0.2であるポリエーテル重合体（EO/PO/AGE）のスラリーを得た。

【0044】

上記スラリーに、安定剤として、1,8-ジアザビシクロ-（5,4,0）ウニデセン-7のオレイン酸塩（サンアボット株式会社製 U-CAT SA N o. 106）を、その量がポリエーテル重合体に対して0.5%となるように添加し、30℃で30分攪拌して安定剤を溶解させた。次いで、このスラリーを金網で濾過し、金網上に捕捉されたポリエーテル重合体の粒子を、35℃にて4時間真空乾燥させて、ポリエーテル重合体組成物を得た。該組成物中のゲル分率を測定した結果、ポリエーテル重合体に対して0.3重量%であった。また、組成物中の安定剤の量は0.46%であった。

上記ポリエーテル重合体組成物の、（1）窒素雰囲気下で70時間保存した後のゲル分率を測定してその保存安定性を評価し、（2）プラベンダーにて、60℃で3分間混練した後のゲル分率を測定して加工安定性を評価した。結果を表1に記載する。

【0045】

実施例2

安定剤の種類をトリデシルfosfate（旭電化工業株式会社製 アデカスタブ3010）に、その添加量を0.7%に変えたこと以外は、実施例1同様にポリエーテル重合体組成物を製造した。該組成物中のゲル分率は、ポリエーテル重合体に対して0.1重量%であった。また、組成物中の安定剤の量は0.65%であった。

この組成物を用いて、実施例1同様に、保存後、プラベンダー混練後のゲル分率を測定した。結果を表1に記載する。

【0046】

比較例1

実施例1において得られたスラリーに、安定剤として、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール）を、その量がポリエーテル重合体に対して0.5%となるように添加した。該安定剤は、スラリーに溶解しなかつ

たが、該スラリーを30℃で30分間攪拌し、次いで、このスラリーを金網で濾過し、金網上に捕捉されたポリエーテル重合体の粒子を、35℃にて4時間真空乾燥させて、ポリエーテル重合体組成物を得た。該組成物中のゲル分率は、ポリエーテル重合体に対して6.5重量%であった。この組成物を用いて、実施例1同様に、保存後、プランベンダー混練後のゲル分率を測定した。結果を表1に記載する。

【0047】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
ポリエーテル重合体	EO/PO/AGE	EO/PO/AGE	EO/PO/AGE
スラリー溶媒	n-ヘキサン	n-ヘキサン	n-ヘキサン
加熱乾燥後ゲル分率	0.1%	0.1%	6.5%
窒素下保存後ゲル分率	0.1%	0.2%	8.2%
プランベンダー混練後ゲル分率	0.2%	0.3%	10.1%

【0048】

表1より、ポリエーテル重合体が不溶な有機溶媒（本実施例ではn-ヘキサン）に不溶の安定剤を用いて製造したポリエーテル重合体組成物は、スラリーから回収して加熱乾燥した時点で、すでにゲル分率が5重量%を超えており、さらに、その後に窒素下で保存しても、プランベンダーで混練しても、ゲル分率が増加している。これに対し、n-ヘキサンに可溶の安定剤を用いて製造した本発明のポリエーテル重合体組成物は、スラリーから回収して加熱乾燥した時点でもゲル分率は5重量%よりも少なく、さらに、その後に窒素下で保存しても、プランベンダーで混練しても、ゲル分率が殆ど増加しないことが確認できる。

【0049】

実施例3

実施例1で製造したポリエーテル重合体組成物3000部にビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウムを電解質塩の、（リチウム原子のモル数）／（ポリエーテル重合体の酸素原子のモル数）の比の値が0.05となるように添加

し、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタールを3部加えてよく混合して固体電解質用組成物を得た。この組成物を二軸押出機に供給し、スクリュー温度80°C、回転数150r.p.m、ダイ温度155°Cで押し出した。押し出されたフィルムをポリプロピレン（PP）フィルムに連続的に張り付け、紫外線照射によって架橋した。PPフィルム上の固体電解質薄膜を剥離して得られた厚み20μmの固体電解質フィルムは、最大巻き取り速度20m／分でロールに巻き取ってもクラックや切断が生じずに、機械的強度に優れていた。また、イオン伝導度は1×10-5であり、優れたイオン伝導性を示した。

【0050】

【発明の効果】

このように、本発明のポリエーテル重合体組成物は、固体電解質成形用の材料として長期間保存してもゲル化が起きず、押出成形等でフィルムに成形する際にもゲル化が起きないため、機械的特性とイオン伝導性に優れた固体電解質フィルムが提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保存及び成形の際にゲル化が起きないポリエーテル重合体組成物及びその製造方法、該組成物を成形して得られる、機械的特性に優れた固体電解質フィルムを提供すること。

【解決手段】 ポリエーテル重合体が有機溶媒に分散して成るスラリーに、前記有機溶媒に可溶である安定剤を溶解し、次いで前記有機溶媒を除去してポリエーテル重合体組成物を得る。そして、該組成物に電解質塩化合物を配合して、固体電解質フィルムを押出成形する。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-348255
受付番号	50201814659
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年12月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年11月29日
-------	-------------

次頁無

出証特2004-3007350

特願 2002-348255

出願人履歴情報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月22日

新規登録

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

日本ゼオン株式会社